

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 12 月 23 日 (23.12.2004)

PCT

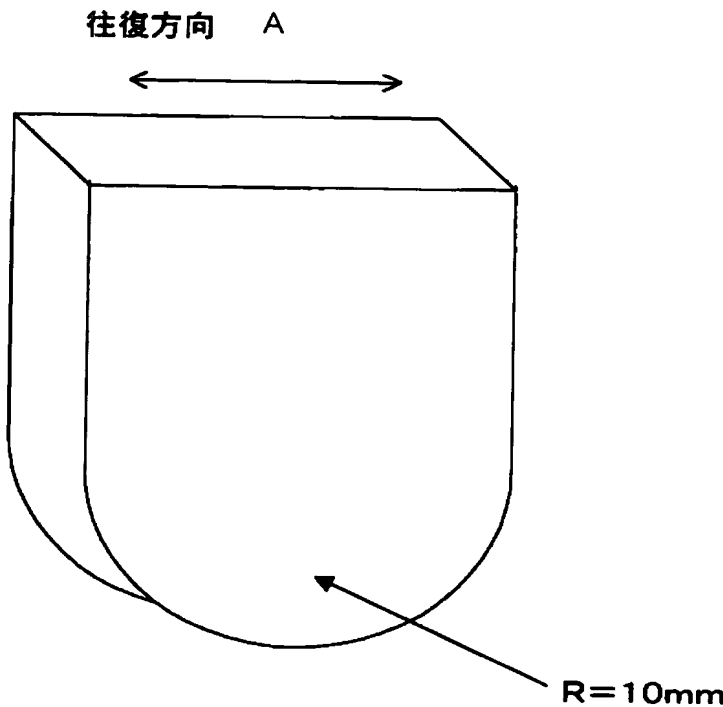
(10) 国際公開番号
WO 2004/111144 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C09D 183/05, 183/06, 5/02
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007821
(22) 国際出願日: 2004 年 6 月 4 日 (04.06.2004)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2003-169102 2003 年 6 月 13 日 (13.06.2003) JP
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ジーイー東芝シリコン株式会社 (GE TOSHIBA SILICONES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1068550 東京都港区六本木六丁目 2 番 3 1 号 Tokyo (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大和 俊夫 (YAM-ATO, Toshio) [JP/JP]; 〒1068550 東京都港区六本木六丁目 2 番 3 1 号 ジーイー東芝シリコン株式会社内 Tokyo (JP). 下津 弘義 (SHIMOTSU, Hiroyoshi) [JP/JP]; 〒1068550 東京都港区六本木六丁目 2 番 3 1 号 ジーイー東芝シリコン株式会社内 Tokyo (JP).
(74) 代理人: 須山 佐一 (SUYAMA, Saichi); 〒1010046 東京都千代田区神田多町 2 丁目 1 番地 神田東山ビル Tokyo (JP).
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称: コーティング剤組成物



A...DIRECTION OF RECIPROCATION

(57) Abstract: A coating composition obtained by mixing (E) fine spherical particles comprising a rubbery elastomer having a hardness lower than 90 with an emulsion containing (A) a polydiorganosiloxane having a viscosity at 25°C of 50 to 10,000,000 mPa·s and blocked with hydroxy at each end, (B) a polyorganohydrogensiloxane having at least three silicon-bonded hydrogen atoms per molecule, (C) a curing catalyst, and (D) a chlorinated polyolefin and/or acrylic-modified polyolefin and dispersing the ingredient (E) in the emulsion. The composition is satisfactory in evenness of application, nontackiness, water repellency, and slip property and has excellent adhesion to rubbers and plastic substrates.

(57) 要約: このコーティング剤組成物は、(A) 25°Cにおける粘度が50~10,000,000 mPa・sで両末端が水酸基で封鎖されたポリジオルガノシロキサンと、(B) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも3個有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンと、(C) 硬化触媒と、(D) 塩素化ポリオレフィンおよび/またはアクリル変性ポリオレフィンをそれぞれ含有するエマルジョンに、(E) 硬さ(硬度)が90未満のゴム状弾性体から成る球状微粒子を混合し分散してなる。均一塗布性、非粘着性、撥水性および滑り性が良好で、ゴム、プラスチック基材に対する密着性に優れたコーティング剤組成物が得られる。

れ含有するエマルジョンに、(E) 硬さ(硬度)が90未満のゴム状弾性体から成る球状微粒子を混合し分散してなる。均一塗布性、非粘着性、撥水性および滑り性が良好で、ゴム、プラスチック基材に対する密着性に優れたコーティング剤組成物が得られる。



ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

コーティング剤組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、コーティング剤組成物に係わり、特にゴム、プラスチックなどの基材の表面に塗布することにより、非粘着性、撥水性および滑り性を有し、かつ接着性および耐摩耗性に優れた被膜を形成することができるコーティング剤組成物に関する。

背景技術

- [0002] 従来から、自動車用ウェザーストリップとして使用されているエチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体(EPDM)ゴムや各種のゴム製品には、表面に非粘着性、撥水性、耐摩耗性、滑り性などを付与するため、ポリオルガノシロキサン組成物からなるコーティング剤を塗布することが行われている。
- [0003] このようなコーティング剤としては、例えば、末端に水酸基を持つポリジオルガノシロキサンに、ケイ素原子に結合した水素原子を有するポリオルガノシロキサンおよび／またはオルガノアルコキシシランと硬化触媒とを加えた組成物などが知られている。
- [0004] しかしこれらのコーティング剤組成物は、一般に有機溶剤を含むため、安全・衛生上の問題や引火性の大きさに起因する取扱い上の問題があるばかりでなく、自然環境の悪化に与える影響が大きいという問題があった。そのため、近年は有機溶剤を使用しない水系エマルジョンタイプのコーティング剤の開発が進められている。
- [0005] しかしながら、有機溶剤希釈型のコーティング剤をそのまま水系に適用した場合、被膜の耐久性や接着性(密着性)などが十分に得られなかった。また、シラン成分が水と反応するため水系化が困難であるなどの問題があった。
- [0006] 一方、エマルジョンタイプのシリコーン(ポリオルガノシロキサン)系コーティング剤として、各種のシロキサン化合物を組み合わせた組成物が提案されている。(例えば、特開平8-245882号公報参照)
- [0007] しかし、このコーティング剤においては、被膜の接着性や耐摩耗性が十分でなく、特に非発泡のゴム材料あるいは非発泡に近いゴム材料に対して、接着性や被膜強度が十分に得られなかった。また、エマルジョンの保存安定性や各成分配合後の可

使時間が十分ではないという問題があった。

- [0008] また、被膜の接着性や耐摩耗性を改善するために、脱アルコール縮合タイプのシリコーン系エマルジョンに、無水マレイン酸基を有する塩素化ポリオレフィンを配合したコーティング剤が提案されている。(例えば、特開2001-207106公報参照)
- [0009] しかしながら、特許文献2に記載されたコーティング剤においては、主成分のシリコーンが脱アルコール縮合タイプであり、被膜の接着性や耐摩耗性が満足のゆくものではなかった。
- [0010] さらに、脱水素縮合タイプのシリコーンエマルジョンに、特定の接着向上成分(アミノシラン化合物、エポキシシラン化合物、カルボン酸など)を配合したコーティング剤も提案されている。(例えば、特開2002-188057公報参照)
- [0011] しかし、このコーティング剤においても、均一塗布性、非粘着性、撥水性、滑り性、基材との接着性などが必ずしも十分でなく、さらなる改善が求められていた。
- [0012] さらに近年、架橋剤成分としてオルガノトリアルコキシシランを有し、接着性向上成分としてアミド基およびカルボキシル基含有オルガノトリアルコキシシラン、エポキシ基含有トリアルコキシシランをそれぞれ有する脱アルコール縮合タイプのコーティング剤が提案されている。(例えば、特開2003-155411公報参照)
- [0013] しかしながら、このコーティング剤においても、被膜の接着性や耐摩耗性が十分でなく、さらには触媒存在下で加水分解性を有するシランを配合するために、配合方法や配合後の可使時間に問題があった。
- [0014] またさらに、近年では、コーティング剤に対する要求として、コーティングを施した成形体が水濡れ状態でガラスなどと擦れたときに、摩擦音いわゆる鳴き音を生じないことや、金属塗装面との擦れにより塗装面に傷を付けないことなども要望されている。
- 特許文献1: 特開平8-245882号公報
- 特許文献2: 特開2001-207106公報
- 特許文献3: 特開2002-188057公報
- 特許文献4: 特開2003-155411公報
- 発明の開示
- [0015] 本発明の目的は、基材表面の処理剤として、例えば基材であるEPDMなどのシー

トやモールド成形体への水系コーティング剤として、保存安定性、均一塗布性、非粘着性、撥水性、可使時間および滑り性が優れ、特に基材に対する接着性、耐摩耗性が著しく改善されたコーティング剤を提供することにある。

[0016] また、近年重要視されている金属塗装面への悪影響が改善され、さらに水濡れ状態でもガラスとの擦れにより鳴き音を生じない水系のコーティング剤を提供することにある。

[0017] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、特定のシリコンポリマーと、塩素化ポリオレフィンおよび／またはアクリル変性ポリオレフィンを含むエマルジョンに、ゴム状弾性を有する球状微粒子を配合することにより、優れた特性を有する水系のコーティング剤が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0018] すなわち、本発明のコーティング剤組成物は、(A) 25℃における粘度が50～10,000,000mPa・sで両末端が水酸基で封鎖されたポリジオルガノシロキサンと、(B) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも3個有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンと、(C) 硬化触媒と、(D) 塩素化ポリオレフィンおよび／またはアクリル変性ポリオレフィンをそれぞれ含有するエマルジョンに、(E) 硬さが90未満のゴム状弾性体から成る球状微粒子を混合し分散してなることを特徴とする。

[0019] このコーティング剤組成物において、(E) 成分は硬さが60～80のゴム状弾性体から成る球状微粒子であることができる。また、(D) 成分である塩素化ポリオレフィンとアクリル変性ポリオレフィンの含有量の合計が、(A) 成分のポリジオルガノシロキサン100重量部に対して5～150重量部であることができる。また、(E) 成分であるゴム状弾性体の球状微粒子の含有量が、(A) 成分のポリジオルガノシロキサン100重量部に対して10～150重量部であることができる。また、アルキルアミノオキサイドおよび／または非水溶性アミノ基含有ポリオルガノシロキサンをさらに含むことができる。

[0020] さらに、このコーティング剤組成物は、発泡あるいは非発泡のEPDMから成る成形体の上に塗布されることができる。

[0021] 本発明のコーティング剤組成物によれば、ゴム、プラスチックから成る基材、特に発泡または非発泡のEPDMゴムから成る基材に対して、極めて接着性に優れ、かつ良好な滑り性、非粘着性、撥水性などを有する被膜を形成することができる。また、この

被膜は、摩擦係数が低く耐摩耗性に優れている。

- [0022] したがって、本発明のコーティング剤組成物は、EPDMゴムをはじめとする各種のゴムが使用される用途である、自動車用ウェザーストリップ、プリンターブレード、防振ゴム、建材用ガスケット等のゴム部品の表面処理剤として、好適に使用することができる。

図面の簡単な説明

- [0023] [図1]図1は、本発明の実施例において、耐摩耗性試験に用いる摩耗子を示す斜視図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0024] 次に、本発明の好適な実施の形態について説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。
- [0025] 本発明に係るコーティング剤組成物の実施形態は、(A) 50ー10,000,000mPa・sの粘度(25℃)を有する両末端水酸基封鎖のポリジオルガノシロキサンと、(B) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも3個有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンと、(C) 硬化触媒と、(D) 塩素化ポリオレフィンおよび／またはアクリル変性ポリオレフィンをそれぞれ含有するエマルジョンに、(E) 硬さが90未満のゴム状弾性体から成る球状微粒子を混合し分散して構成される。
- [0026] 以下、この実施形態について詳細に説明する。
- [0027] 本発明に使用される(A)成分の両末端水酸基封鎖ポリジオルガノシロキサンは、分子の両末端にそれぞれケイ素原子に結合した水酸基を有し、その反応性によって硬化反応に関与するものである。
- [0028] このポリジオルガノシロキサン中のケイ素原子に結合した有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基のようなアルキル基；ビニル基、プロペニル基のようなアルケニル基；フェニル基のようなアリール基；フェネチル基のようなアラルキル基；およびこれらの炭化水素基の水素原子の一部がハロゲン原子、ニトリル基などで置換されたものが例示される。合成のし易さと硬化後の被膜の物性との兼ね合いから、メチル基であることが好ましい。
- [0029] このような両末端水酸基封鎖ポリジオルガノシロキサンの粘度は、25℃において50

〜10,000,000mPa・sであり、好ましくは1,000〜2,000,000mPa・sである。粘度が50mPa・s未満では硬化後の被膜が脆くなり、反対に粘度が10,000,000mPa・sを超えると、安定したエマルジョンを得ることが困難となる。

- [0030] (A)成分として使用されるポリオルガノシロキサンは、25℃における粘度が上記範囲内のものであれば、1種を単独で用いても2種以上を混合して用いても良い。さらに、直鎖状のポリシロキサンであることが好ましいが、部分的に分岐構造や網状構造があっても良い。また、(A)成分であるポリオルガノシロキサンの粘度が100,000mPa・s以上である場合には、安定なエマルジョンを得るために、公知の乳化重合により製造することが好ましい。
- [0031] 本発明に使用される(B)成分のポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、ケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも3個有するものであり、(A)成分の両末端水酸基封鎖ポリオルガノシロキサンと脱水素縮合反応して網状構造を形成する。
- [0032] この(B)ポリオルガノハイドロジェンシロキサンにおいて、分子中のケイ素原子に結合した有機基としては、前記した(A)成分のケイ素原子に結合した有機基と同様なものが例示される。このようなポリオルガノハイドロジェンシロキサンのシロキサン鎖は、直鎖状、分岐状および環状のいずれでも良い。
- [0033] (B)成分の配合量は、前記した(A)成分であるポリオルガノシロキサン100重量部に対して、0.5〜20重量部とすることが好ましい。(B)成分の配合量が0.5重量部未満では、硬化速度が遅すぎて連続的な被膜を形成することが難しく、反対に20重量部を超えると、硬化した被膜が脆くなり好ましくない。
- [0034] 本発明に使用される(C)成分の硬化触媒は、(A)成分の両末端水酸基封鎖ポリオルガノシロキサンの水酸基と、(B)成分のポリオルガノハイドロジェンシロキサンのSi-H結合との間の脱水素縮合反応を促進する触媒である。このような硬化触媒としては、金属脂肪酸塩、アミン類、第4アンモニウムヒドロキシド類などが挙げられる。これらのものを併用しても良い。
- [0035] 金属脂肪酸塩としては、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジオクトエート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジオレエート、ジブチルスズジステアレート、トリブチルスズアセテート、トリブチルスズオクトエート、トリブチルスズラウレート、ジオクチ

ルスズジアセテート、ジオクチルスズジラウレート、ジエチルスズジオレエート、モノメチルスズジオレエートのように金属原子に直接結合した炭化水素基をもつもの、およびオクテン酸亜鉛、オクテン酸鉄、オクテン酸スズのように金属原子に直接結合した炭化水素基を持たないものが例示される。

[0036] アミン類としては、モノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラアミンのような有機アミン； α -アミノプロピルトリエトキシシランのようなアミノ基を有するシラン化合物やそれらの塩が例示される。第4アンモニウムヒドロキシド類としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルベンジルアンモニウムヒドロキシドおよびそれらの塩が例示される。

[0037] これらの(C)硬化触媒の配合量は、前記した(A)ポリジオルガノシロキサン100重量部に対して0.1〜10重量部の範囲が好ましい。(C)硬化触媒の配合量が0.1重量部未満では、硬化速度が遅すぎて連続的な被膜を形成することが難しく、反対に10重量部を超えると、組成物の安定性が悪くなり好ましくない。

[0038] 以上の(A)成分、(B)成分および(C)成分を含有するエマルジョンを製造するには、適当な乳化剤を用いて各成分を単独でエマルジョン化したものを混合しても良いし、あるいは2種または3種の成分を混合した後、エマルジョン化しても良い。また、エマルジョンとして、既存の機械乳化あるいは乳化重合により製造したものを適宜用いることができる。

[0039] (D)成分は本発明の特徴的成分の一つであり、本発明のコーティング剤組成物から得られる被膜に、ゴム基材などに対する優れた接着性と耐摩耗性を付与する。また、各成分配合後の安定性にも優れ、長い可使用時間を可能にしている。

[0040] (D)成分は、塩素化ポリオレフィンとアクリル変性ポリオレフィンの少なくとも一方を含む。そして、塩素化ポリオレフィンおよびアクリル変性ポリオレフィンとしては、エマルジョンの形態のものを配合することが好ましい。

[0041] 塩素化ポリオレフィンのエマルジョンについて、塩素含有量やベースとなっているポリオレフィンの分子量などに特に制限はないが、入手のし易さから、反応基として無水マレイン酸基を有する変性塩素化ポリプロピレン、すなわち無水マレイン酸変性塩素化ポリプロピレンのエマルジョンを使用することが好ましい。特に、分子量が10,000

0〜200,000で、塩素含有量が5〜35重量%、無水マレイン酸基含有量が0.1〜30重量%である無水マレイン酸変性塩素化ポリオレフィン乳化(エマルジョン化)したものの使用が好ましい。

[0042] また、アクリル変性ポリオレフィンのエマルジョンについても、アクリルの変性率(含有量)やベースとなっているポリオレフィンの分子量などに特に制限はないが、入手のし易さから、反応基として無水マレイン酸基を有するアクリル変性ポリオレフィン、すなわち無水マレイン酸・アクリル変性ポリオレフィンのエマルジョンを使用することが好ましい。特に、分子量が10,000〜200,000で、アクリル基含有量が5〜35重量%、無水マレイン酸基含有量が0.1〜30重量%である無水マレイン酸・アクリル変性ポリオレフィンを乳化したものの使用が好ましい。

[0043] (D)成分の含有量は、塩素化ポリオレフィンとアクリル変性ポリオレフィンの合計で、前記(A)ポリジオルガノシロキサン100重量部に対して5〜150重量部、より好ましくは50〜100重量部とする。(D)成分の含有量の合計を上記範囲に限定したのは、5重量部未満である場合には、配合の目的であるゴム基材との接着性および耐摩耗性の向上を十分に達成することができず、一方150重量部を超えて配合しても、ゴム基材との接着性および耐摩耗性向上の効果が飽和し、かえって耐候性など他の特性が低下するためである。

[0044] (E)成分であるゴム状弾性体から成る球状微粒子も、本発明の特徴的成分の一つである。このゴム状弾性体の球状微粒子は、本発明のコーティング剤組成物から得られる被膜の摩擦係数を下げ、良好な滑り性を付与するとともに、優れた耐摩耗性を付与する。また、コーティングが施された成形体が、水濡れ状態のガラス表面を擦る際の鳴き音の発生を防止することができ、さらに摩擦により金属塗装面を傷付けることがないという要求も満足させることができる。

[0045] 球状微粒子を構成するゴム状弾性体の種類に特に制限はないが、JIS K 6253に拠り測定された硬さ(ゴム硬度)の値が90未満、より好ましくは60〜80の範囲にある弾性材料を使用する。この硬さが90以上である硬質あるいは半硬質材料の微粒子を使用した場合には、前記した水濡れ状態での鳴き音の抑制や金属塗装面の損傷防止の効果を十分に得ることができない。

- [0046] (E)成分であるゴム状弾性体の球状微粒子としては、入手および合成のし易さから、架橋ウレタン系、架橋ポリメタクリル酸メチル系、架橋ポリアクリル酸エステル系、架橋ポリメタクリル酸ブチル系、シリコーン系などのポリマーの使用が好ましい。また、このような球状微粒子の平均粒径は、0.1〜100 μm であることが好ましく、より好ましくは1〜20 μm である。平均粒径が0.1 μm 未満であると被膜の滑り性が悪くなり、反対に平均粒径が100 μm を超えると、耐摩耗性が悪くなるので好ましくない。
- [0047] (E)ゴム状弾性体の球状微粒子の配合量は、前記した(A)ポリジオルガノシロキサン100重量部に対して10〜150重量部とし、より好ましくは30〜75重量部とする。(E)成分の配合量を上記範囲に限定したのは、この配合量が10重量部未満であると、被膜の滑り性が劣り、反対に150重量部を超えると、塗装性が悪化し、また粒子の凝集により被膜にざらついた触感が生じ好ましくないためである。
- [0048] 本発明の実施形態においては、ゴムなどの基材表面に対する濡れ性を向上させ、コーティングの際の寄りや弾きを防止するために、アルキルアミノオキサイドを、エマルジョンに対する固形分比で0.5〜10重量%の範囲で添加することができる。なお、アルキルアミノオキサイドとしては、ジメチルアルキルアミノオキサイドを挙げることができる。アルキル基としては、ラウリル基、ミリスチル基、ヤシ油等の天然油脂変性基などが例示される。
- [0049] また、実施形態のコーティング剤組成物には、接着性をさらに向上させるために、非水溶性アミノ基含有ポリオルガノシロキサンを含有するエマルジョンを添加することができる。非水溶性アミノ基含有ポリオルガノシロキサンの添加量は、塗布効率や塗布性の点から、エマルジョン組成物の固形分の3〜50重量%とし、この範囲の成分濃度になるように水で調整することが望ましい。
- [0050] 非水溶性アミノ基含有ポリシロキサンとしては、一般式：
$$\left[\text{R}^1 \text{Si}(\text{OR}^2)_{\text{a}} \text{O}_{\text{b}} \right]_{\text{n}} \quad (4-\text{a}-\text{b})/2$$
 (ただし、 R^1 は水素原子および1価の置換または非置換の炭化水素基から選ばれる少なくとも2種のものを示し、1分子中の全 R^1 のうち少なくとも2個は、1個以上の炭素原子を介してケイ素原子に結合した置換または非置換のアミノ基で置換された1価の炭化水素基である。 R^2 は水素原子および1価の置換または非置換の炭化水素基から選ばれる少なくとも1種のものを示す。 a および b は、 $1 \leq \text{a} \leq 2.5$ 、 $1 \leq \text{a} + \text{b} \leq 2.5$ 、0

$\leq b \leq 0.5$ の関係を満たす数であり、 n は 4-5,000 の数を示す。) で示されるポリオルガノシロキサンが挙げられる。

- [0051] このアミノ基含有ポリシロキサンにおいて、少なくとも1個の炭素原子を介してケイ素原子に結合した置換または非置換のアミノ基としては、アミノメチル基、 β -アミノエチル基、 γ -アミノプロピル基、 δ -アミノブチル基、 γ -(メチルアミノ)プロピル基、 γ -(エチルアミノ)プロピル基、 N -(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピル基、 N -(β -ジメチルアミノエチル)- γ -アミノプロピル基などが例示される。これらのアミノ基含有炭化水素基以外の R^1 としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基のようなアルキル基;ビニル基、プロペニル基のようなアルケニル基;フェニル基のようなアリール基;フェネチル基のようなアラルキル基;およびこれら炭化水素基の水素原子の一部がハロゲン原子、ニトリル基などで置換されたものが例示される。合成のし易さや取扱の容易さから、これらの中でも水素原子、メチル基、ビニル基、フェニル基であることが好ましく、メチル基であることが特に好ましい。
- [0052] R^2 としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが例示される。合成のし易さや取扱の容易さから、これらの中でも水素原子、メチル基、エチル基であることが好ましい。
- [0053] 非水溶性アミノ基含有ポリシロキサンを表す一般式(平均組成式)中で、 a および b はそれぞれ前記した関係を満たす数であり、 a および $(a+b)$ が1未満あるいは2.5を超えるものでは、基材に対する接着性が向上しない。 b はケイ素原子に結合するヒドロキシル基あるいはアルコキシ基の数を示し、0.5以下であれば良い。0.5を超えると、コーティング剤の保存安定性が悪くなる。
- [0054] さらに、このような非水溶性アミノ基含有ポリシロキサンの重合度 n は、合成のし易さならびに硬化前の組成物の粘度が作業に支障をきたさない範囲であること、および硬化後の被膜の接着性の観点から、4-5,000、好ましくは4-1,000の範囲とする。重合度が4より低いと接着性が十分に向上せず、反対に重合度が5,000より高いと、合成しにくいばかりでなく粘度が上昇して取扱いが不便となる。
- [0055] この非水溶性アミノ基含有ポリシロキサン中のアミノ基の量は、単独で非水溶性となるような量であれば良く、アミノ当量として100-15,000(g/mol)、好ましくは150

ー1,000 (g/mol) のものが使用可能である。アミノ当量が15,000 (g/mol) を超えるもの、あるいは100 (g/mol) 未満のものでは、接着性を向上させる効果が得られない。

- [0056] 本発明の実施形態のコーティング剤組成物を塗布するには、紙、ゴム、プラスチック、金属などから成る基材の表面に、ディップコート、スプレーコート、刷毛塗り、ナイフコート、ロールコートなどの方法によって行う。次いで、室温で数時間放置するか、あるいは基材の耐熱性の度合いに応じて適宜加熱を行い、塗膜を硬化させる。加熱条件は、基材が紙の場合には120ー180℃の温度で10ー30秒間、基材がゴムの場合には80ー180℃の温度で1ー5分間、基材がプラスチックの場合には70ー150℃の温度で30秒ー2分間とすることが好ましい。
- [0057] また、被膜の基材との接着性を向上させるために、実施形態のコーティング剤組成物に、各種のシランカップリング剤の単体あるいは混合物をそのままあるいは部分縮合させて添加しても良い。
- [0058] さらに、実施形態においては、耐候性を向上させるために無機系、有機系の紫外線吸収剤を、滑り性をさらに向上させるために高粘度のポリジメチルシロキサンを、つや消し性と滑り性を向上させるために、ポリアルキルシルセスキオキサン、ポリエチレンのようなポリオレフィンやポリカーボネート樹脂等からなる平均粒径が0.01ー100 μ mの有機フィラーあるいは無機フィラーを、着色するために無機顔料などを、それぞれ本発明の趣旨を変えない範囲で添加することができる。また必要に応じて、増粘剤、消泡剤、防腐剤を適宜配合することもできる。
- [0059] 本発明の実施形態のコーティング剤組成物は、これにより各種基材の表面を処理した場合に、従来のシリコーン組成物による処理に比べて、均一塗布性に優れ、基材に対して接着性および耐摩耗性に優れた硬化被膜が得られる。そして、従来の非粘着性被膜形成用シリコーン組成物では十分な接着性を有する被膜が得ることができなかったゴム、プラスチック基材に対して、特に発泡あるいは非発泡のEPDMゴムから成る基材に対して、優れた接着性と耐摩耗性を有する被膜を形成することができる。
- [0060] また、本発明の実施形態のコーティング剤組成物によれば、常温ないし比較的低

温で硬化被膜が形成されるので、耐熱性の低い基材や大型で加熱処理のしにくい基材に対しても処理が可能であり、他の物質に対する非粘着性が良好で、撥水性を有しかつ優れた耐摩耗性を有する硬化被膜が形成される。さらに、各成分のエマルジョンがそれぞれ保存安定性に優れ、また各成分のエマルジョンを配合した後の安定性に優れ、可使時間が長い。

- [0061] したがって、本発明のコーティング剤組成物は、EPDMゴムなどが使用される用途である自動車用ウェザーストリップ、プリンターブレード、防振ゴム、建材用ガasket等のゴム部品の表面処理剤として、好適に使用することができる。さらに本発明のコーティング剤組成物は、ゴム、プラスチックをはじめとする各種基材に、非粘着性で撥水性を付与する場合に用いられる。

実施例

- [0062] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、粘度などの物性値は全て25℃、相対湿度50%での値を示し、表1中、部とあるのは重量部を表す。
- [0063] 実施例1～5、比較例1～6
- 表1に示す各成分を同表に示す組成で上から順に配合し、コーティング剤組成物を調製した。
- [0064] なお、表1中、ポリジメチルシロキサンエマルジョンは、粘度1,400,000mPa・sの末端水酸基封鎖のポリジメチルシロキサンを50重量%の割合で含有する乳化重合エマルジョンであり、メチルヒドロジェンシロキサンエマルジョンは、平均式： $(\text{CH}_2)_3\text{SiO}(\text{CH}_3\text{HSiO})_{50}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ で表されるポリメチルヒドロジェンシロキサンを30重量%の割合で含有する機械乳化エマルジョンである。
- [0065] 塩素化ポリオレフィンエマルジョン-1は、無水マレイン酸含有量1.6重量%、塩素含有量17重量%、分子量約60,000の無水マレイン酸変性塩素化ポリプロピレンを30重量%含有するエマルジョンであり、塩素化ポリオレフィンエマルジョン-2は、無水マレイン酸含有量1.5重量%、塩素含有量15重量%、分子量約100,000の無水マレイン酸変性塩素化ポリプロピレンを30重量%含有するエマルジョンである。
- [0066] アクリル変性ポリオレフィンエマルジョンは、無水マレイン酸含有量1.6重量%、ア

クリル含有量3重量%、分子量約68,000の無水マレイン酸・アクリル変性ポリオレフィン(プロピレン97.5モル%-エチレン2.5モル%のエチレン-プロピレン共重合体)を30重量%含有するエマルジョンである。

[0067] 非水溶性アミノ基含有ポリシロキサンは、平均式;

$\{H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3\}SiO[[(CH_3)_2SiO]_{15}OH]_3$ で表されるアミノ基含有ポリシロキサンを30重量%の割合で含有する乳化重合エマルジョンであり、水溶性アミノシリコーンは、平均式; $(CH_3)_3SiO[\{H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3\}CH_3SiO]_{100}(CH_3)_3$ で表される。

[0068] 弾性球状微粒子-1は、JIS K 6253に拠りデュロメータタイプA型で測定された硬さ(以下、単にJIS硬さと示す。)が75であるジメチルシリコーン架橋弾性体のパウダー(平均粒径5 μm)であり、弾性球状微粒子-2は、JIS硬さが74である架橋ウレタンソフトパウダー(平均粒径6 μm)であり、弾性球状微粒子-3は、JIS硬さが78である架橋ポリアクリル酸エステルのパウダー(平均粒径15 μm)である。

[0069] 非弾性球状微粒子は、いずれも前記したJIS硬さが90以上の硬質樹脂のパウダーであり、非弾性球状微粒子-1はポリメチルシルセスキオキサンパウダー(平均粒径6 μm)、非弾性球状微粒子-2は架橋ウレタンハードパウダー(平均粒径10 μm)、非弾性球状微粒子-3はナイロンパウダー(平均粒径5 μm)である。

[0070] 次に、得られたコーティング剤組成物を、発泡EPDMゴムのシートの表面にスプレーガンを用いて塗布した。その後、塗布膜から水を揮散させた後、150℃のオーブンで10分間加熱乾燥させ、厚さ10 μm の硬化被膜を得た。

[0071] このように表面処理された発泡EPDMゴムシートについて、硬化被膜の接着性、耐溶剤性、摩擦係数、耐摩耗性および鳴き音をそれぞれ調べた。また、コーティング剤組成物の可使時間を調べた。結果を表1に示す。

[0072] なお、被膜の接着性、耐溶剤性、摩擦係数、耐摩耗性、鳴き音および可使時間は、それぞれ以下に示す方法で調べた。

[0073] [接着性]

被膜表面に1mm間隔で縦横に各11本の平行線を入れて100個のマスをクロスカットし、その上に粘着テープを付着させた。その後粘着テープを剥離し、剥離しない

マス目の数を測定した。なお、粘着テープとしては、ポリエステルテープ上にシリコーン粘着剤YR3340(ジーイー東芝シリコーン(株)製)を40 μ mの厚さにコーティングした後、恒温高湿室に48時間放置したものを使用した。

[0074] [耐溶剤性]

ヘキサンを含浸させたワイピングペーパーで、被膜表面を30往復摩擦し、摩擦後の被膜の状態を調べた。

[0075] [摩擦係数]

被膜の表面に幅10mm、長さ100mmのガラス板を置き、200gの荷重をかけてガラス板を900mm/min. の速度で移動させた。そして、得られる引っ張り応力から動摩擦係数を求めた。なお、最大静止摩擦係数はガラス板が動き出すときの値である。

[0076] [耐摩耗性]

厚さ2mm、幅20mmで接触面が曲面加工された図1に示すガラス板を摩耗子として用い、この摩耗子を被膜表面に400gの荷重で押し付け、15cmの距離を60回/min. の速度で往復させる摩耗性試験を行なった。耐摩耗性は、発泡EPDMゴムシートの表面が摩耗により擦り切れた時の往復回数により評価した。

[0077] [鳴き音]

幅100mm、長さ100mmのガラス板上に0.5mLの水を均一に拡げ、被膜表面をガラス板に擦り付けた際に発生する音を調べた。音が発生しないものを良好とした。

[0078] [可使時間]

コーティング剤組成物の調製後、室温(25℃)において液にゲルが生成するまでの時間を調べた。

[0079] [表1]

組 成 (部)	実 施 例					比 較 例					
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6
ポリアクリル酸ナトリウム	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
ポリアクリル酸メチル	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
塩素化ポリアクリル酸メチル-1	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
塩素化ポリアクリル酸メチル-2		20									
7000番水性ポリアクリル酸ナトリウム					20						20
3080番ポリアクリル酸ナトリウム水溶液	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
非水性シリコン含有シリケート	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
弾性微粒子-1	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
弾性微粒子-2	5	5			5						
弾性微粒子-3			5			5					
水性シリケート				5							
γ-ベンジルジメチルアミノプロピル						1.5	1.5				
酢酸						1.5	1.5				
グリッド・シリケート・トリメチルシリケート						1.5	1.5				
非弾性微粒子-1						1.5	1.5				
非弾性微粒子-2							5	5			5
非弾性微粒子-3									5		
水	40	40	40	40	40					5	
接着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	54	54	40	40	40	40
耐溶剤性	良好	良好	良好	良好	良好	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
摩擦係数	0.30	0.31	0.25	0.18	0.33	良好	良好	良好	良好	良好	良好
耐摩耗性 (摩耗回数)	15000	14000	6000	7000	10000	0.27	0.15	0.15	0.08	0.10	0.19
鳴き声	良好	良好	良好	良好	良好	3000	2000	3000	7000	3000	3000
可使時間 (時間)	72h以上	72h以上	72h以上	72h以上	72h以上	8h	8h	72h以上	72h以上	72h以上	72h以上

産業上の利用可能性

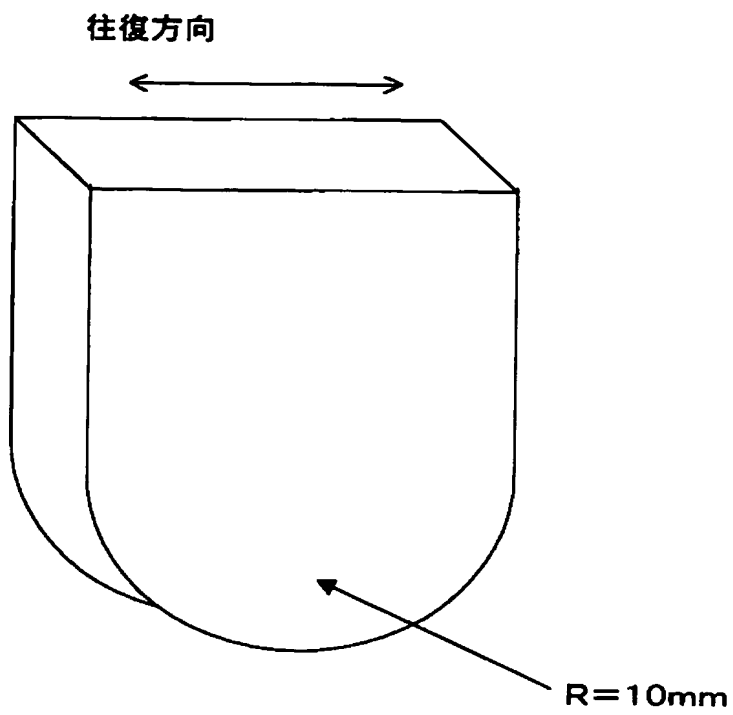
[0080] 以上説明したように、本発明のコーティング剤組成物によれば、ゴム、プラスチックから成る基材、特に発泡または非発泡のEPDMゴムから成る基材に対して、極めて接着性に優れ、かつ良好な滑り性、非粘着性、撥水性などを有する硬化被膜を形成することができる。また、この被膜は、摩擦係数が低く耐摩耗性に優れている。

[0081] したがって、本発明のコーティング剤組成物は、自動車用ウェザーストリップ、プリンターブレード、防振ゴム、建材用ガスケットなどのゴム部品の表面処理剤として、好適に使用される。

請求の範囲

- [1] (A) 25℃における粘度が50～10,000,000mPa・sで両末端が水酸基で封鎖されたポリジオルガノシロキサンと、
(B) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも3個有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンと、
(C) 硬化触媒と、
(D) 塩素化ポリオレフィンおよび／またはアクリル変性ポリオレフィンをそれぞれ含有するエマルジョンに、
(E) 硬さが90未満のゴム状弾性体から成る球状微粒子を混合し分散してなることを特徴とするコーティング剤組成物。
- [2] 前記(E)成分の球状微粒子が、硬さが60～80のゴム状弾性体から成る球状微粒子であることを特徴とする請求項1記載のコーティング剤組成物。
- [3] 前記(D)成分である塩素化ポリオレフィンとアクリル変性ポリオレフィンの合計含有量が、前記(A)成分のポリジオルガノシロキサン100重量部に対して、5～150重量部であることを特徴とする請求項1または2記載のコーティング剤組成物。
- [4] 前記(E)ゴム状弾性体の球状微粒子の含有量が、前記(A)成分のポリジオルガノシロキサン100重量部に対して、10～150重量部であることを特徴とする請求項1または2記載のコーティング剤組成物。
- [5] アルキルアミノオキサイドおよび／または非水溶性アミノ基含有ポリオルガノシロキサンをさらに含むことを特徴とする請求項1または2記載のコーティング剤組成物。
- [6] 発泡あるいは非発泡のエチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体から成る成形体の上に塗布されることを特徴とする請求項1または2記載のコーティング剤組成物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007821

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09D183/05, 183/06, 5/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09D183/00-183/16, 5/00-5/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 WPI/L (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-25604 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 01 February, 1994 (01.02.94), Claims; Par. Nos. [0001], [0005], [0013]; column 6, lines 8 to 22; Par. Nos. [0020] to [0021], [0031] (Family: none)	1-6
Y	JP 11-43647 A (Toshiba Silicone Co., Ltd.), 16 February, 1999 (16.02.99), Claims; Par. Nos. [0015] to [0016], [0042], [0045]; Fig. 1 & EP 894840 A1 & US 6057042 A	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
 20 August, 2004 (20.08.04)

Date of mailing of the international search report
 14 September, 2004 (14.09.04)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007821

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-188057 A (GE Toshiba Silicones Co., Ltd.), 05 July, 2002 (05.07.02), Claims; Par. Nos. [0048] to [0049], [0052] to [0053]; Fig. 1 (Family: none)	1-6
Y	JP 9-165548 A (NOF Corp.), 24 June, 1997 (24.06.97), Claims; Par. Nos. [0015] to [0017], [0023], [0026], [0034] to [0035] (Family: none)	1-6
Y	JP 2001-207106 A (Nishikawa Rubber Co., Ltd.), 31 July, 2001 (31.07.01), Claims; Par. Nos. [0011], [0018]; Fig. 1 (Family: none)	1-6
A	JP 2003-155411 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 30 May, 2003 (30.05.03), Claims; Fig. 3 (Family: none)	1-6
P,A	JP 2004-10751 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 15 January, 2004 (15.01.04), Claims; Par. Nos. [0050] to [0052]; Fig. 3 (Family: none)	1-6

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/007821

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C09D183/05, 183/06, 5/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C09D183/00-183/16, 5/00-5/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 6-25604 A (信越化学工業株式会社) 1994.02.01, 特許請求の範囲, [0001], [0005], [0013], 第6欄第8-22行, [0020-0021], [0031] (ファミリー無し)	1-6
Y	JP 11-43647 A (東芝シリコン株式会社) 1999.02.16, 特許請求の範囲, [0015-0016], [0042], [0045], 図1 & EP 894840 A1 & US 6057042 A	1-6
Y	JP 2002-188057 A (ジーイー東芝シリコン株式会社) 2002.07.05, 特許請求の範囲, [0048-0049], [0	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.08.2004

国際調査報告の発送日

14.9.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

寺坂 真貴子

4V

9457

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	052-0053], 図1 (ファミリー無し)	
Y	JP 9-165548 A (日本油脂株式会社) 1997. 06. 24, 特許請求の範囲, [0015-00017], [0023], [0026], [0034-0035] (ファミリー無し)	1-6
Y	JP 2001-207106 A (西川ゴム工業株式会社) 2001. 07. 31, 特許請求の範囲, [0011], [0018], 図1 (ファミリー無し)	1-6
A	JP 2003-155411 A (信越化学工業株式会社) 2003. 05. 30, 特許請求の範囲, 図3 (ファミリー無し)	1-6
PA	JP 2004-10751 A (信越化学工業株式会社) 2004. 01. 15, 特許請求の範囲, [0050-0052], 図3 (ファミリー無し)	1-6